

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-35141

(24)(44)公告日 平成6年(1994)5月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 47/06		8016-4F		
B 3 2 B 27/36	1 0 2	7016-4F		

発明の数1(全 9 頁)

(21)出願番号	特願昭59-66833
(22)出願日	昭和59年(1984)4月5日
(65)公開番号	特開昭59-198123
(43)公開日	昭和59年(1984)11月9日
(31)優先権主張番号	P 3 3 1 2 6 1 1. 9
(32)優先日	1983年4月8日
(33)優先権主張国	西ドイツ(DE)
審判番号	平5-17244

(71)出願人	999999999 レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュ レンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・キル シエンアレー 17-21
(72)発明者	ラルフ・リーブラー ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・アル フレートーメツセルヴェーク14
(72)発明者	ジークムント・ベゼツケ ドイツ連邦共和国ゼーハイム-ユーゲンハ イム・アウフ・デム・クロイツベルク6
(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄

審判の合議体  
審判長 堀 泰雄  
審判官 海老澤 良輔  
審判官 仁木 由美子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 外層の紫外線防護性プラスチック成形体の製法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性成形材料の同時押出により、少なくとも1つの層は、紫外線に対して保護すべき層でありかつ少なくとも1つの層は紫外線防護性成分を含有する、多層のプラスチック成形体を製造する方法において、少なくとも1つの層を、全部又は大部分が、紫外線防護性成分を分子中に有する単量体と他の公知単量体との共重合体(=共重合体P)から成る熱可塑性成形材料から押出成形することを特徴とする多層の紫外線防護性プラスチック成形体の製法。

【請求項2】紫外線防護性成分を含有する層を外層として押出し、該層が紫外線に対し保護すべき層に直接隣接する特許請求の範囲第1項記載の方法。

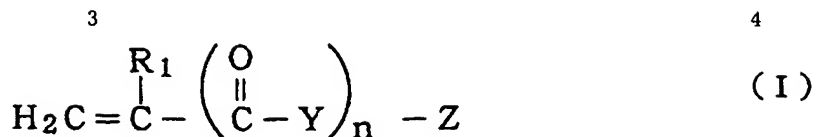
2

【請求項3】紫外線に対して保護すべき層がポリカーボネートから成る特許請求の範囲第2項記載の方法。

【請求項4】紫外線防護性成分を分子中に有する単量体(紫外線防護性単量体)と他の公知単量体との共重合体(共重合体P)がアクリル樹脂である特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】紫外線防護性単量体がクロロホルム中の濃度0.002%及び層厚d 5mmで、250~350nm波長領域に、入射光の10%より低くはない吸収を有する特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】紫外線防護性成分を含有する単量体が式I:



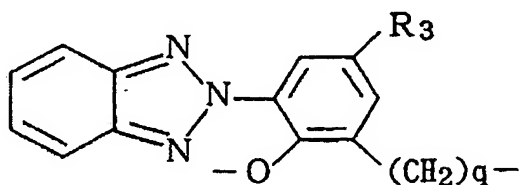
[式中R<sub>1</sub>は水素又はメチル基を表わし、Yは酸素又は



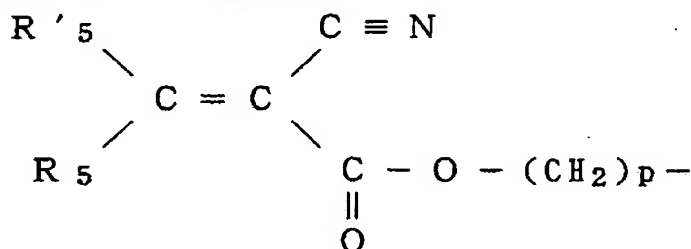
を表わし、ここで]

R<sub>2</sub>は水素又は炭素原子1~6個のアルキル基を表わし、nは0又は1でありかつZは

(a)式:

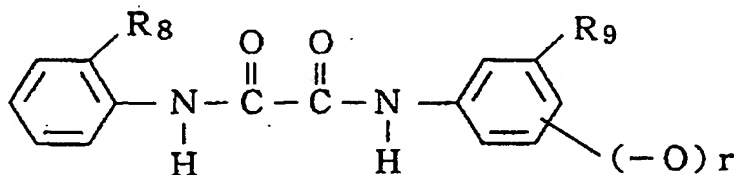
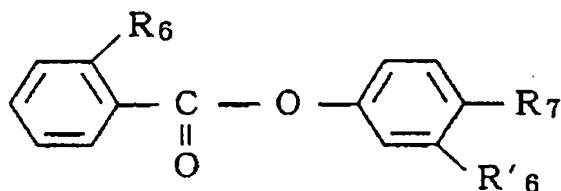


(式中R<sub>3</sub>は水素又はC原子1~12個のアルキル基を表わしかつqは0であるかまたは1~4の数を表わし、Zは酸素又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-を介してもしくは直接フェニル基に結合していてもよく、それぞれ空位は水素で占められているものとし、場合によりハロゲン置換基が\*



(式中pは1~4の数を表わし、R<sub>5</sub>及びR'<sub>5</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表わす)で示されるシアノーβ、β-ジフェニル基を表わすか、

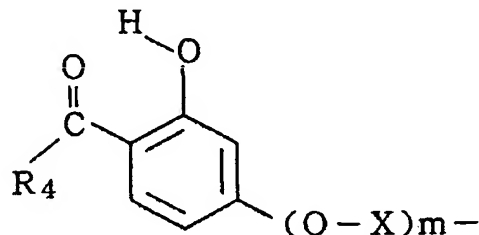
(d)式:



(式中R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は水素又はC原子1~8個のアルキル基ないしはアルコキシ基を表わしかつrは0又は1であり、Zの結合は酸素を介して又は直接フェニル基の1

\*存在していてもよく、かつベンゾトリアゾール基はC原子1~4個のアルキル基又はハロゲンにより置換されていてよい)で示される2-ヒドロキシフェニル-ベンゾトリアゾール基ないしは誘導体基を表わすか、

(b)式:



(式中mは0又は1であり、Xはヒドロキシ基で置換されていてもよいC原子1~4個のアルキレン基を表わしかつR<sub>4</sub>は置換されていてもよいフェニル基又はメチル基を表わす)で示される2-ヒドロキシベンゾ-又はアセトフェノン基を表わすか、

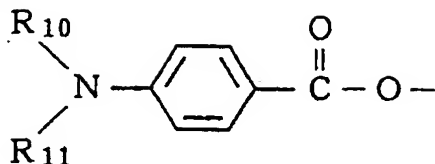
(c)式:

※(式中両方の基R<sub>6</sub>及びR'<sub>6</sub>の一方はヒドロキシ基を表わし、それぞれ他方は水素を表わし、R<sub>7</sub>は水素又はC原子1~10個のアルキル基を表わしかつ結合はフェニル基の置換されていない空位を介して行われていてよい)で示されるOH含有の安息香酸エステル基を表わすか、

(e)式:

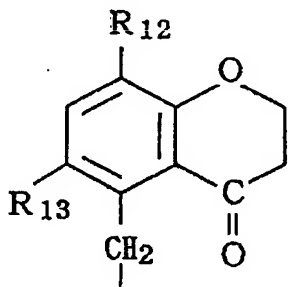
つに行われていてよく、その際にそれぞれ他の空位は水素で占められている)で示されるオキサリアニリド基を表わすか、

(f) 式:



(式中R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は水素又はC原子1～6個のアルキル基を表わす)で示されるアミノ安息香酸誘導体基を表わすか、又は

(g) 式:



(式中R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>はC原子1～4個のアルキル基を表わす)で示される6, 8-ジアルキル-4-オキソ-5-クロマンリル化合物残基を表わす、但し基Zはnが1である場合に該基に所属する酸素を介して結合してはならない]で示されるラジカル重合可能な不飽和化合物である特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】紫外線防護性単量体が、紫外線防護性成分を含有する層が押出される成形材料に対して0.1～20重量%の割合で含有されている特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】紫外線防護性成分を含有する層が10～100の厚さを有する特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は紫外線の作用から保護される、特にポリカーボネートからの多層プラスチック成形体に関する。

紫外線の有害な作用に対する安定化が多くの場合に必要であることが明らかにされた。これは、良好な光透過性、機械的強さ及び高い熱形状安定性により優れているポリカーボネートにも該当する。既に、W.F. クリストフア(Christopher)及びD.W. フォックス(Fox)の専攻論文

“ポリカーボネーツ(Polycarbonates)” (Reinhold Publishing Corporation, New York在)に、ポリカーボネートの構造上の性質が紫外線吸収剤として作用することが記載されている。層の深さ0.07～0.11cmまで紫外線の分解作用が及び得る。この層において、しばしばその作用は初めに黄変として現われる。更に、公知の紫外線安定剤が押出成形及び溶融法に必要な温度ではポリカーボネート樹脂とは相容性でないことが明らかである。一定の前提条件下にビスフェノール-A-ポリカーボネートは

若干の市販の紫外線安定剤で有効に安定化することができる。薄色のベンゾトリアゾール誘導体が最も有用であり、次に若干のベンゾフェノン誘導体が有用であることが明らかになった。明らかに、これらは無色又は透明で有色のビスフェノール-A-ポリカーボネートの紫外線安定化に使用すると優れている。しかし重合体融液への紫外線安定剤の添加は安定性及び分散性の問題が伴う。例えば紫外線吸収剤のような異種物質の添加では、機械的性質が損なわれるという危険が生じる。更に、高い加工温度(約330℃まで)が紫外線安定化の喪失を惹起してはならない。

米国特許第3043709号明細書には、重合体基材を紫外線吸収で被覆し、次に融点を上回る温度に加熱することが提案されている。この方法の途中で吸収剤を重合体基材の表面中に浸入させる。実際には、加熱は紫外線吸収剤の侵入ばかりでなく、その分解又は変色も惹起する。

それ故、西ドイツ国特許公開第1953276号明細書により、PCの保護は、少なくとも1つの表面を、アクリレートフィルム(重量に対して0.25～0.25mmでありかつアクリレートフィルム(重量に対して0.25～5.0重量%の紫外線吸収剤を均一に分散した形で含有しているフィルムで被覆することによって達成される。

米国特許第3582398号明細書ではポリメチルメタクリレート(PMMA)で被覆されたポリカーボネートが特許請求されており、その際に被覆材料が紫外線吸収剤を含有すると有利である。被覆は、不活性な揮発性溶剤中のPMMAの溶液を塗布しかつ溶剤を蒸発させることにより行う。

英国特許第2028228号明細書からは、ポリカーボネート板を紫外線吸収剤を含有するPMMA層で同時押出成形により被覆することは公知である。

紫外域に吸収を有する重合可能な単量体は既に公知である〔例えばS. Yoshida, O. Vogl, “Makromol. Chem.” 183巻、259～279頁(1982年)〕。一般に、それは既に定評のある紫外線吸収剤の部類に属する。それらは殆んど2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、α-シアノ-β-フェニル桂皮酸、4-アミノ安息香酸、サリチル酸、オキサリルアニリドから誘導されかつビニル基、アリル基、アクリロイル基もしくはメタクリロイル基のような重合性単位を含有する。これらは一定の重合体もしくは共重合体の成分として安定作用を発揮し得る。文献からポリエチレンを紫外線吸収単量体とグラフト共重合することにより安定化することが明らかである。“ケミカル・アブストラクツ(Chem. Abstr.)”、93巻、72000dにはLD-ポリエチレンを2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-ベンゾフェノンとの表面クラフトにより安定化することが推奨されており(“Chem. Abstr.”、94巻、14037

5cによればN-メタクリロイルベンゾオキサゾリノンもこれに好適である)、同様のことが“ケミカル・アブストラクト”、94巻、48206qから明らかである。PVCと2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-ベンゾフェノンとの表面グラフトは“ケミカル・アブストラクト”、86巻、121979kの論文の目的である。クロロプレン及びスチレンと2-ベンゾチアゾールチオール-メタクリレートとの共重合体は“ケミカル・アブストラクト”、95巻、63499bにより製造することができる。それはネオプレン及びSKS-30-ゴムの加硫促進剤として有用である。PVCのベンゾチアゾリンチオン-メタクリレートによる安定化は、“ケミカル・アブストラクト”、92巻、59614fに開示されている。4-ビニル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル-桂皮酸ビニルエステルはホモ重合体又はスチレン及びメチルメタクリレート(MMA)との共重合体の単量体として記載されている(“ケミカル・アブストラクト”、95巻、187714n)。同様に、6,8-ジメチル-4-オキソ-5-クロマンルメチルアクリレートとMMA又は塩化ビニルと共重合させた(“ケミカル・アブストラクト”、95巻、95740y)。西ドイツ国特許公開第1520458号明細書から、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ -ヒドロキシベンゾフェノン(メタ)アクリレートとからの共重合体は公知である。殊に、この共重合体は自立性フィルム、支持体上のフィルム等の製造に好適である。4位に(メタ)アクリロイルオキシ基を有する2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体もスチレン、アクリロニトリル及び/又はMMAとのモノマーとして推奨される(“ケミカル・アブストラクト”、96巻、53957f)。

6,8-ジメチル-4-オキソ-5-クロマンルメチルアクリレート等とMMAとの共重合は“ケミカル・アブストラクト”、90巻、169084zに記載されている。“Europ. Polym. J.”、1977巻(13)915~919(“Chem. Abstr.”、88巻、191967v)により、4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェニルアクリレートをABSと共重合させることができる。

米国特許第4260768号明細書では2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-アルキルフェノールアクリルエステルが例えばスチレン又はビニルピロリドンと共重合可能な紫外線吸収剤として推奨されている。共重合可能な4-アクリロイルオキシベンゼン-1-アルキル-1-フェニルヒドラゾン米国特許第4247714号明細書に及び4-アルコキシ-2'-アクリルオキシベンゾアジンは米国特許第4260809号明細書に紫外線安定剤として記載されている。他のモノマーは2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリルオキシ)アルキレン-エチレンエーテル(米国特許第4202834号明細書)及びアクリル酸エステル(米国特許第4178303号明細書)である。立体障害のピペリ

ジン誘導体も提案されている(西ドイツ国特許公開第2651511号明細書、西ドイツ国特許公開第2258752号明細書、西ドイツ国特許公開第2040983号明細書、西ドイツ国特許公開第2352606号明細書)。

西ドイツ国特許公開第3121385号明細書には硬質の基材より成る被覆された物体が記載されており、基材の表面には下塗り層と、コロイド状二酸化珪素が充填されている耐熱性オルガノポリシランからなる硬化した上塗り層が塗布されている。殊に、シロキサンプライマーは高分子の熱可塑性メタクリルエステル重合体、又は特にグリシジルメタクリレート及びヒドロキシベンゾフェノン紫外線遮断剤とからの反応生成物の共重合体から選択された共重合体2~10重量部を含有する。熱可塑性プラスチックのシリコン被覆の途中で紫外線吸収剤を使用することを西ドイツ国特許公開第3120870号明細書、同第3120847号明細書、同第3120848号明細書及び同第3120853号明細書も記載している。

多数の関連する研究から明らかなように、工業界では常に新しい改良された紫外線吸収剤又はプラスチック被覆するための他のプライマー系の開発における問題を解決することが試みられた。

本発明の基礎になっている問題をポリカーボネートを例として詳説する。

ポリカーボネートを紫外線の有害な作用から保護するという技術研究は、PCに紫外線吸収剤を添加するか又はPCを紫外線吸収性層で被覆することである。両方の処理法は、実際に明らかなように殆んど同じ程度の新しい問題を惹起する。一方ではPC加工で必須の高い温度では存在する紫外線吸収剤とポリカーボネートとの相容性が低い。他方では、被覆(たとえば同時押し出し、装置又は貼合せ等による)の際の費用は、それにより確実に再現可能で有効な保護が保証されているときにだけ引合うそれ故、紫外線吸収剤の減損及び結果として生じる実際の防護作用に関する不安定性を甘受せずに、例えばポリカーボネートからのような敏感なプラスチック成形体を紫外線作用による有害な結果から保護しかつ耐候性を改良するという課題が生じた。

この課題は、本発明によれば、特許請求の範囲第1項による方法によって解決される。この方法は、熱可塑性材料の同時押し出しにより、少なくとも1つの層は紫外線に対して保護すべき層であり、かつ少なくとも1つの層は紫外線防護性成分を含有する、多層のプラスチック成形体を製造する方法において、少なくとも1つの層を、全部又は大部分が、紫外線防護性成分を分子中に有する単量体と他の公知単量体との共重合体(共重合体P)から成る熱可塑性成形材料から押出成形することを特徴とする方法によって解決される。

課題の設定から、一般に、本方法のための(保護すべ

き) プラスチック基材を被覆する動機は紫外線に対する敏感さに原因があることが明らかになる。機械的、熱的及び光学的性質並びに加工性のような他のすべての要求に関しては防護すべき熱可塑性プラスチックの特性データは、大部分又は完全に、工業上の要件(しばしば引掻き硬さを除く)を満足する。ある場合には、本発明により製造した多層プラスチック成形体に公知方法で耐引掻層を施すこともできる。それ故、本発明により得られた多層プラスチック成形体は、本発明の特許請求の範囲に記載した特徴を除いて、押出技術により製造可能な公知の成形体、例えばプラスチックボード、プラスチックプレート、プラスチック薄板、プラスチックシート、更に複合成形体、例えば所謂ウェブ二重板(Stegdoppelplatte)又はウェブ三重板(Stegdreifachplatte)(西ドイツ国特許公開第1609777号明細書)に相当する。最も簡単な場合には、本発明により製造可能な多層のプラスチック成形体は、原則としては、保護すべきプラスチック(形状決定主成分として)から成り、その位置的に紫外線に暴される表面上に、特許請求の範囲第1項の特徴により、同時押出しにより紫外線防護層が設けられていると考えられる。それ故、多層のプラスチック成形体は、最低2層、場合によっては3層、つまり形状決定主成分としての防護すべき層と該層の表面を被覆しかつ紫外線防護性成分を含有する1層もしくは2層とより成る。しかし、公知の押出成形技術の範囲内で、形状決定主成分自体も、幾つかの層に押出成形されていてもよく、該層はこの場合通例、相互に相容性であるかまたは場合により接着助剤の使用下に同時押出可能である、互いに異なる熱可塑性成形材料から形成される。一般に、保護すべき層はシートからプレート、ボード等までの使用目的に応じて、場合によりサブミリメートルから数cm範囲までの厚さを有する。

一般に、紫外線防護性成分を含有する層は他の層の数分の1の厚さを有するに過ぎない。その厚さは、1つにはその防護機能(その下にある層を紫外線に対する十分な保護を保証するのに十分な厚さ)により、2つには付着及び機械的並びに光学的挙動に対する要求により、第3には同時押出成形する際の加工条件により決定する。防護機能は共重合体P中に含有される紫外線吸収剤の種類及び量に左右される。層厚10~100 $\mu$ 、殊に15~25 $\mu$ を基準とすることができる。

同時押出成形の材料としては公知の押出成形可能熱可塑性成形材料、殊にポリカーボネート(PC)、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリウレタン(PU)、ポリアミド、オレフィン共重合体、スチレン重合体、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンターポリマー(ABS)が好適である。

紫外線防護層を構成する熱可塑性成形材料としては、紫外線防護性成分を有する単量体と共重合もしくはグラフ

ト重合することのできるもの(その通常の単量体組成に基いて)が好適である。これらの熱可塑性成形材料は全部が共重合体Pより成ると有利であるが、例えば基本型は同一である相容性の重合体(即ち紫外線防護性成分を含まない単量体)との混合物であってもよく及び/又は常用の添加物を含有していてもよい。いずれにせよ防護層を構成する熱可塑性成形材料中で共重合体Pの重量割合が大きい。

まず第一に共重合体Pの基本型としてはポリアクリレート、PVC、オレフィン重合体、スチレン重合体及びABSプラスチックが挙げられる。

同時押出成形するためのプラスチックの選択は技術水準により行なう。例えば、同時押出成形する際の相互の付着の点でのプラスチックの相容性はJ. E. ジョンソン(Johnson)による論文“クンストシユトツフベラータ(Kunststoffberater)”, 10巻、538~541頁(1976年)から明らかである。オレフィンは相互に及びFVAに対して、更にスチレンはABS、ブタジエン-スチレンゴム、FVAに対して、ポリ塩化ビニルはABS、PV、EVA及びアクリレートに対して、最後にアクリレートはABS、PVC及びポリカーボネートに対して良好な接着力を有する。一般に、同種の材料の間では接着は明らかに良好である。

一般に、紫外線防護成分を有する本発明により使用可能な単量体は、波長範囲250~350nmで標準条件(分光分析のためにクロロホルム中0.002重量%の濃度及び層厚5mmで)下に10%より低くはない吸収性を保証する基を含有する。それは定義的に例えばポリカーボネート、ポリスチレン等のような常用の熱可塑性プラスチックの芳香族構造とは異なっている。

紫外線防護性基を含有する単量体(一般に単量体全量に対して0.1~20重量%、殊に3~12重量%、特に5~10重量%)を公知の重合調節により共重合体P中に導入することができ、ある程度は単量体の化学的性質に左右される。一般に、重合可能な単位は、公知のラジカル重合方法で得られるアクリル基、メタクリル基、ビニル基又はアリル基である。

I式(特許請求の範囲第6項参照)の単量体の導入が特に有利である。I式の単量体がハロゲン置換基を有する場合、臭素又は塩素が該当する。特に、式I(a)の代表としては2-ヒドロキシフェニル-ベンゾトリアゾール化合物が挙げられ、例えばこれは米国特許第3159646号明細書及び同第3399173号明細書により製造することができる。次のものが挙げられる:

2-(2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルアミドメチル-5'-アルキルフエニル)-ベンゾトリアゾール(アルキル:例えばメチル又はオクチル)

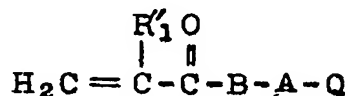
2-(2'-ヒドロキシフェニル)-5-メタクリロイルアミド-ベンゾトリアゾール、

2-(2'-ヒドロキシフェニル)-5-メタクリロイ

ルアミドメチルベンゾトリアゾール、更に2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール。

更に、式I(b)を有するもの、特に例えば米国特許第3107199号明細書により得られるような2-ヒドロキシベンゾフェノンの誘導体、特に2-ヒドロキシ-4-アクリルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシ-5-tert-ブチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリルオキシ-2', 4'-ジクロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-ベンゾフェノン、4-(アリルオキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-アリル-2-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノン、更にベルギー国特許第629480号明細書により得られるヒドロキシアセトフェノンの誘導体が優れている。

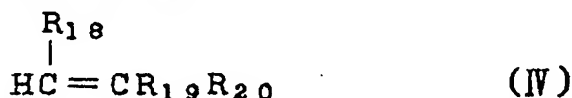
更に、式I(c)を有するもの、特に4-エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル桂皮酸ビニルエステルのようなビニル化合物及び2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリルオキシ)アルキレンエチレンエーテルのような不飽和エーテル及び(2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリルオキシ)アルキレンアクリル酸エステル、2-(アクリロイル)オキシエチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニル



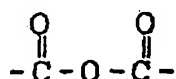
〔式中R''は水素又はメチルを表わし、Bは-O-又は



を表わし、AはC原子2~6個のアルキレン基を表わしかつQはヒドロキシ基又はメトキシ基乃至ヘキシルオキシ基もしくは基-NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>を表わし、R<sub>15</sub>は水素か又はC原子1~6個のアルキル基を表わし、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>はC原子1~6個のアルキル基を表わす〕の単量体からアクリル樹脂(共重合体P)に対して0~25重量%の割合で及び場合により式IV:



〔式中R<sub>18</sub>はニトリル基、場合によりC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基で置換されたフェニル基もしくは-CH=CH-基を表わしかつR<sub>20</sub>は水素又はメチル基を表わしかつR<sub>19</sub>は水素を表わすか又はR<sub>18</sub>と一緒にアンヒドリド基

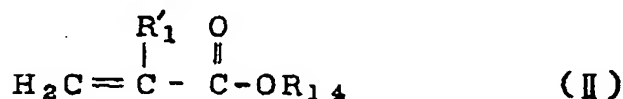


を形成し、その際にR<sub>20</sub>は同時に水素を表わし、又は※50

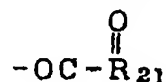
\*ルアクリレートのような(メタ)アクリル酸誘導体が挙げられる。

I式を有する前記の単量体の製造は文献から公知であるかしくはこれらの単量体は公知の方法で又はそれと同様にして製造することができる。紫外線防護性成分を分子中に有する単量体、特にI式の化合物の割合は、紫外線防護性成分を含有する熱可塑性成形材料に相当する単量体の全量に対して0.1~20重量%、殊に3~12重量%、特に5~10重量%である(特別な場合には共重合体Pの単量体0.1~20重量%)。

共重合体Pがアクリル樹脂である実施形が特に重量である。これらのアクリル樹脂は、技術水準に相応して押出可能な重合体、共重合体であり、これはI式の単量体に加えて、一般式II:



〔式中R'は水素又はメチルを表わし、R<sub>14</sub>はC原子1~8個を有するアルキル基、フェニル基又はC原子7~12個を有するアルアルキル基を表わす〕のアクリル酸及び/又はメタクリル酸のエステル1種又は数値からアクリル樹脂(共重合体P)に対して70~99.9重量%の割合で、及び場合により一般式III:



を表わし、但しこの場合はR<sub>18</sub>及びR<sub>20</sub>は水素を表わす〕の群類からの単量体からアクリル樹脂(共重合体P)に対して6~25重量%の割合で成り、但し単量体I, II及び場合によりIII及び/又はIVから製造した重合体Pのビカー軟化点(DIN53460)は65℃を下廻らない。

特に優れているのは、メチルメタクリレート(MMA)とI式の化合物及びII式の他のモノマー、例えばアクリル酸のメチルエステル並びにアクリル酸及び/又はメタクリル酸のエチルエステル、ブチルエステル、エチルヘキシルエステル、フェニルエチルエステルとの共重合体である。一般に、メチルメタクリレートの割合は少なくとも60重量%、殊に65~95重量%、特に75±10重量%及びII式の他のモノマーの割合は0~30重量%、殊に5~25重量%、特に18±5重量%である(共重合体Pに対して)。

更に、モノマーとしてIII式の化合物、例えばヒドロキシアクリレート又はヒドロキシプロピルアクリレートもしくはメタクリレート、相応するアルキルエ

ーテル、特にメチルー及びエチルエーテルが共重合体Pに対して0~25重量%、殊に5~20重量%の割合で存在してよい。

更に、IV式のコモノマー1種又は数種、特にアクリロニトリル、スチレン及び/又はそのアルキル誘導体、例えば $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、無水マレイン酸が0~25重量%の割合で存在してよく、その際に一般的にIV式の個々の単量体の割合は2~15重量%である。

しかし共重合体Pは、主にMMA以外のII式の単量体、例えばエチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート等に基づいてもよい。

成形材料を構成するアクリル樹脂は共重合体Pと他のポリ(メタ)アクリレート、例えば式II~IVの単量体(I式の単量体を含まない共重合体Pに相当する割合で)の重合又は共重合により製造した重合体との混合物であってもよく、その際に一般に、防護層を形成する全成形材料中のI式の単量体の含量は0.1重量%、殊に3重量%を下廻らない。

一般に、アクリル樹脂、特に共重合体Pの分子量は範囲10000~50000、殊に12000~22000である。比重は1.3~2.3である。

紫外線から防護すべき基材としては、防護層としてのアクリル樹脂との関係で特にポリカーボネートが挙げられる。ポリカーボネートとは通常のように炭酸とジオール、特に約12000を上廻る分子量のジオキシジフェニルアルカンとの縮合生成物である。特に、(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-2,2-プロパン及び核でハロゲン又はアルキルにより置換されたその誘導体から誘導された重合体が挙げられる〔米国特許第3582398号明細書並びにR. Vieweg及びL. Goerden共著、"Kunststoff-Handbuch"、第3巻、Carl-Hanser Verlag, München在(1972年)〕。

熱可塑性成形材料、殊に共重合体Pの製法としては一般的な成形材料の製造に関して知られているすべての重合法が該当する。殊に、非連続的及び連続的な塊状重合〔Winnacker-Küchler: "Chemische Technologie"、第6巻、"Organische Technologie II"、414頁、Carl-Hanser出版(1982年)〕及び懸濁重合〔Schiedknecht/Skeist: "Polymerisation Processes"、"High Polymers"の29巻、133頁、Wiley-Interscience(1977年)〕である。

開始剤としては、アゾ化合物(原型:アゾイソ酪酸ニトリルAIBN)又は有機ペルオキシド、例えばジアリールペルオキシド又はペルエステル(原型:ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド)を使用するが、但しペルオキシジカーボネートは調節剤として使用するメルカプタンもしくはチオエーテルに対して反応性であるために余り使われない。主に、使用した開始剤の種類と量は選択した重合法の種類に左右される。一般に、そ

の配合量は単量体全量に対して0.01~1重量%である。分子量の調節に当り、殊にPMMA成形材料の場合、メルカプタン、例えばアルキルメルカプタンもしくはチオグリコール酸又はメルカプトプロピオン酸と単官能性又は多官能性のアルコールとのエステルを0.1~1重量%、一般的には0.2~0.5重量%の量で使用する。滑剤又は離型剤としては常法のように鎖状のアルコール、エステル又はカルボン酸、例えばステアリルアルコールもしくはステアリン酸が有用である。酸化防止剤、防火剤等のような他の添加物に関してもPMMA成形材料で特に限定されるものではない。

本方法を非連続的に行なう塊状重合を例として詳説する。

添加物を単量体混合物中に溶解すると有利であり、この溶液をシート袋中に装填し(ベルギー国特許第695342号明細書と同様に)かつ水浴中約50℃で約22時間重合させる。最終変換率を高めるために重合を乾燥箱中高められた温度(約110℃)で約10時間にわたって進行させる。次いで、重合体を常法で粉碎し、引続いて例えば押出機を用いて排気する。

同時押出成形による多層プラスチック成形体の製造は、技術水準(英国特許第2028228号明細書、前記引用文献:J. E. Johnson著、"Kunststoffberater"、D. Djordjevic'著、"Die Neue Verpackung"、7/78、1041~1046頁)により実施することができる。例えば、常用の型の多成分ノズルを使用する〔W. Michaeli著、"Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe"、Hanser Verlag出版(1979年)〕。出発物質として使用する熱可塑性成形材料は押出成形に好適な形と品質、例えば顆粒又は粉末として使用する。一般に、防護層として施す熱可塑性プラスチック層は厚さ10~100 $\mu$ 、殊に15~25 $\mu$ を有する。被覆されたウェブ二重板及びウェブ三重板の製造もそのために開発された押出技術を利用して実施する。

紫外線防護性成分を重合可能な単量体の形で使用することにより、一般に紫外線吸着剤を使用して生じる欠点を回避することができる。それ故、加工及び屋外暴露の際の蒸発は排除される。被覆したウェブ二重板もしくはウェブ三重板を同時押出成形する際に一般に生じる問題、例えばキャリブレータ(Kalibrator)上の紫外線吸着剤の沈殿形成、次に板の表面品質の損傷、板表面の腐食等も惹起されない。

例えばI式の単量体の使用は驚異的にも、それを含有する成形材料の同時押出成形で、問題、即ち相容性の問題も、均一性の問題も惹起しない。一般に、基材と層との間の界面中に成分が移行するために損なわれる付着性は、無制限に良好である。不利な軟化作用も認められない。被覆材料の光学的及び機械的品質も不利な作用を受けない。長時間の屋外暴露でも表面は腐食されない。溶剤による作用に対する安定性も優れている。取扱いが簡

10

20

30

40

50



15

便でありかつI式の単量体をII式もしくはIII式及びIV式の単量体あるいはそれらのプレポリマー中に簡単に処理および容易に混和可能であることも有利である。

次に本発明を実施例により詳説する。

例1：本発明による共重合体P1の製造

メチルメタクリレート72重量部、ブチルメタクリレート18重量部及び2-( $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリロイルオキシ)-エチル-1-メタクリレート(=単量体IA)10重量部をドデシルメルカプタン0.36部及びジラウロイルペルオキシド0.2部の添加後水浴中、22時間50℃で重合させる。調温処理(10時間、110℃)後、澄明で淡黄色の還元粘度

$$\frac{\eta_{spz}}{c}$$

c

6.5 ml/g (20℃, CHCl<sub>3</sub>) の物質が存在する〔

$$\frac{\eta_{spz}}{c}$$

c

の測定は、一般にCHCl<sub>3</sub>中20℃で実施した(ml/g)。測定法に関しては“Zeitschrift f. Elektrochemie”、1937巻、479頁参照。同様にして次表の共重合体を製造することができ(表1)、その際に分子\*

表

1

No	共重合体P 式II~IVの化合物の組成(重量部)	I式の化合物	$\frac{\eta_{spz}}{c} = \left[ \frac{ml}{g} \right] 20^\circ C ; CHCl_3$
P2	メチルメタクリレート〔74〕, ブチルメタクリレート〔18〕,	IB〔8〕	62
P3	—//—〔73〕, —//—〔20〕,	IC〔7〕	93
P4	メチルメタクリレート〔67〕, ブチルメタクリレート〔18〕, メタクリレート〔3〕 スチレン〔3〕	ID〔9〕	93
P5	メチルメタクリレート〔70〕, メチルアクリレート〔22〕,	IB〔8〕	138
P6	—//—〔68〕, —//—〔20〕,	IE〔12〕	111
P7	—//—〔72〕, エチルアクリレート〔18〕,	IA〔10〕	120
P8	—//—〔72〕, —//—〔18〕,	IF〔10〕	141
P9	—//—〔72.5〕, ブチルアクリレート〔17.5〕,	IA〔10〕	153
P10	—//—〔77〕, ブチルアクリレート〔13〕,	IA〔10〕	110
P11	—//—〔72〕, —//—〔20〕,	IB〔8〕	137
P12	—//—〔77〕, —//—〔15〕,	IB〔8〕	98
P13	メチルメタクリレート〔85〕, 2-エチルヘキシルメタクリレート〔7〕,	IG〔8〕	137
P14	メチルメタクリレート〔73〕, フェニルエチルメタクリレート〔17〕,	IH〔10〕	97
P15	メチルメタクリレート〔82〕, ヒドロキシプロピルメタクリレート〔8〕,	IE〔10〕	89
P16	メチルメタクリレート〔76〕, エトキシエチルメタクリレート〔15〕,	IF〔9〕	98
P17	メチルメタクリレート〔76〕, アクリロニトリル〔13〕,	IG〔11〕	98
P18	—//—〔65〕, 無水マレイン酸〔9〕, スチレン〔13〕	IJ〔13〕	74
P19	エチルメタクリレート〔90〕,	IA〔10〕	132
P20	—//—〔92〕,	IB〔8〕	120
P21	イソブチルメタクリレート〔92〕,	IA〔8〕	136

重合体をディスクミル又はハンマーミル上で破碎すると有利でありかつガス抜き用押出機(約220~240

℃)でガス抜きすることができる。

例2：PMMAを主体とする共重合体で被覆された良好な透

16

\*中に紫外線防護性成分を含有する単量体(I式の化合物)について次の記号を使用する:

単量体IA: 2-( $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリロイルオキシ)-エチル-1-メタクリレート

IB: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-メタクリルアミドメチル-5'-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール

IC: 2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ)-3-メタクリロイルオキシ)-プロポキシベンゾフェノン

ID: 2-( $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリロイルオキシ)-エチル-1-メタクリルアミド

IE: 2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン

IF: 2-ヒドロキシ-4-アクリロイルオキシエチルオキシベンゾフェノン

IG: N-(4-メタクリロイルフェノール)-N'-(2-エチルフェニル)-シユウ酸ジアミド(SANDOZ AG社製のBANDUVOR®)

IH: 4-エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル桂皮酸ビニルエステル

IJ: 2-(2-ヒドロキシ-5-ビニルフェニル)-2-ベンゾトリアゾール



明性及び良好な耐候性を有するポリカーボネート(RC)厚板の製造

良好な耐候性は本発明により、紫外線防護性成分として単量体 I A 1 0 重量% (熱可塑性PMMA樹脂に対して) を重合した形で含有する共重合体 P 1 からなる薄膜で被覆することにより達成される。P C 厚板の靱性を保持するためにPMMA層は30  $\mu$  mより厚くすべきでなく、20  $\mu$  に調節すると有利である。

ガラス様透明性の、幅400mm及び厚さ3mmのP C 帯材は同時押出成形ノズル〔三層ノズル、例えばW. Michaeli 著、“Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe”, Ha nser-Verlag出版(1979年)の多層ノズル参照〕から温度270℃で0.4m/分で成形しかつ同時に共重合体 P 1 でノズル中で被覆する。PMMA層の厚さ分布の調節には通常のようにノズル中の調節可能な堰き止め梁を使う。PMMA押出機に共重合体 P 1 からの顆粒を使用する。

例3: 被覆したウェブ二重板もしくはウェブ三重板の製造

\*

\* ウェブ二重板もしくはウェブ三重板(中空異形断面板)とは既に市販されている異形断面板であり、場合により中間層を有する2つの広帯面がウェブを規則的に設けることにより均一な間隔に保持されている(西ドイツ国特許公開第1609777号明細書参照)。

幅1200mm及び厚さ10mmのガラス様透明のウェブ二重板を同時押出ノズル(三層ノズル、前記引例の“Extrusions düsen für Kunststoffe”の多層ノズル参照)から温度270℃で成形し、同時に外表面を共重合体 P 1 で被覆する。層厚は25  $\mu$ 、帯材速度は0.8m/分である。ノズル流出後、ストランドを真空キャリブレータ(キャリブレータ温度70℃)中でガラス温度以下に冷却する。

キャリブレータ面は被膜を有していない。表面品質は被覆を有していないポリカーボネートのウェブ二重板に相当する。同様にウェブ三重板も製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 マンフレート・ムンツアー  
ドイツ連邦共和国ベンスハイム1フンスリ  
ユツクシュトラークセ15

※

(56)参考文献 特開 昭55-59929(J P, A)

※